

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-303267

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl.

C23C 22/34

C23F 11/00

(21)Application number : 2000-119081

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.2000

(72)Inventor : INBE TOSHIO

TAKAHASHI MASASHI

YAMAZOE KATSUYOSHI

(54) NON-CHROMIUM RUST-PREVENTIVE TREATING AGENT FOR ALUMINUM, RUST PREVENTIVE TREATING METHOD AND ALUMINUM PRODUCT SUBJECTED TO RUST PREVENTIVE TREATMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-chromium rust-preventive treating agent for aluminum which is capable of obtaining sufficient corrosion resistance in spite of the non-chromium type rust-preventive treating agent and does not give rise to white rust in spite of use as, for example, a fin material of a heat exchanger, a rust-preventive treating method and aluminum products subjected to the rust preventive treatment.

SOLUTION: The aluminum is treated by the non-chromium rust-preventive treating agent for aluminum having a concentration of a zirconium compound of 100 to 100,000 ppm in terms of zirconium, a fluorine ion concentration of 125 to 125,000 ppm, a non-volatile concentration of a water-soluble resin of 100 to 100,000 ppm and a concentration of aluminum salt of 10 to 10,000 ppm in terms of aluminum ion.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-303267

(P2001-303267A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード (参考)
C 2 3 C 22/34		C 2 3 C 22/34	4 K 0 2 6
C 2 3 F 11/00		C 2 3 F 11/00	F 4 K 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-119081(P2000-119081)

(22) 出願日 平成12年4月20日 (2000.4.20)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 印部 俊雄

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本

ペイント株式会社内

(72) 発明者 高橋 正志

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本

ペイント株式会社内

(72) 発明者 山根 勝芳

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本

ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム用ノンクロム防錆処理剤、防錆処理方法および防錆処理されたアルミニウム製品

(57) 【要約】

【課題】 ノンクロム型防錆処理剤であっても十分な耐食性を得ることができ、たとえば熱交換器のフィン材として使用しても白錆が発生しない、アルミニウム用ノンクロム防錆処理剤、防錆処理方法および防錆処理されたアルミニウム製品を提供する。

【解決手段】 ジルコニウム化合物の濃度がジルコニウムイオン換算で100~100000ppm、フッ素イオン濃度が125~125000ppm、水溶性樹脂の不揮発分濃度が100ppm~100000ppm、アルミニウム塩の濃度がアルミニウムイオン換算で10ppm~10000ppmであるアルミニウム用ノンクロム防錆処理剤で処理を行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニウム化合物、フッ素イオン、水溶性樹脂およびアルミニウム塩を含み、前記ジルコニウム化合物の濃度がジルコニウムイオン換算で100～10000ppm、前記フッ素イオン濃度が125～12500ppm、前記水溶性樹脂の不揮発分濃度が100ppm～10000ppm、前記アルミニウム塩の濃度がアルミニウムイオン換算で10ppm～1000ppmであることを特徴とするアルミニウム用ノンクロム防錆処理剤。

【請求項2】 前記ジルコニウム化合物が、フルオロジルコニウム酸、フルオロジルコニウムアンモニウムであるフルオロジルコニウム化合物から供給されることを特徴とする請求項1記載のアルミニウム用ノンクロム防錆処理剤。

【請求項3】 前記水溶性樹脂が、処理皮膜の形成時にジルコニウム化合物および/またはアルミニウムと結合可能な官能基を有することを特徴とする請求項1または2記載のアルミニウム用ノンクロム防錆処理剤。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載のノンクロム防錆処理剤を用いて、ジルコニウム換算で皮膜量が10～1000mg/m<sup>2</sup>の量となるようにアルミニウム材を処理することを特徴とするアルミニウム用ノンクロム防錆処理方法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか1項に記載のノンクロム防錆処理剤によって防錆処理されたアルミニウム製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルミニウム材のノンクロム防錆処理に関し、特に、コイル状に巻かれたアルミニウムシートの処理に好適な、アルミニウム用ノンクロム防錆処理剤、防錆処理方法および防錆処理されたアルミニウム製品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 アルミニウム材あるいはアルミニウム合金材料の防錆は、従来、スプレーや浸漬法により反応型のクロメート処理剤やリン酸クロメート処理剤、あるいは塗布型のクロメート処理剤を使用して行っていた。これらクロメート処理剤については、皮膜量を低下させたり、有害な6価クロムを低毒性の3価クロムへ置き換えるなどの手段で、環境に配慮したものが提供されているが、廃棄物処理の際に環境を汚染する可能性が皆無とは言えない。

【0003】 一方、ノンクロム型の反応型処理剤および塗布型処理剤に関しては、例えば特公昭55-38997号公報にポリアクリル酸系樹脂とフッ化ジルコニウム酸等を含有する酸性洗浄剤が開示されている。また、特開平4-232281号公報には、アニオン性ポリアクリルとポリアクリルアミドとの共重合体、フッ化ジルコ

ニウムアンモニウム化合物、および硝酸を含む水性酸性溶液が開示されている。さらに、特開平11-106954号公報には、水溶性フェノール樹脂と、Zr等の金属含有化合物と、シランカップリング剤と、フルオロ酸、りん酸、および/または酢酸とを含有する酸性処理剤が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記各公報に開示されたノンクロム型処理剤の耐食性は、いずれもクロメート型処理剤に及ばず、実用段階に達していなかった。したがって本発明の目的は、ノンクロム型防錆処理剤であっても十分な耐食性を得ることができ、たとえば熱交換器のフィン材として使用しても白錆が発生しない、アルミニウム用ノンクロム防錆処理剤、防錆処理方法および防錆処理されたアルミニウム製品を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明のアルミニウム用ノンクロム防錆処理剤は、ジルコニウム化合物、フッ素イオン、水溶性樹脂およびアルミニウム塩を含み、ジルコニウム化合物の濃度がジルコニウムイオン換算で100～10000ppm、フッ素イオン濃度が125～12500ppm、水溶性樹脂の不揮発分濃度が100ppm～10000ppm、アルミニウム塩の濃度がアルミニウムイオン換算で10ppm～1000ppmである。なお、上記フッ素イオンはフッ素化合物からのものと、フルオロジルコニウム化合物を使用する場合はそこからのものと合計値である。

【0006】 上記ジルコニウム化合物としてはフルオロジルコニウム酸、フルオロジルコニウムアンモニウムの単独使用または2種の併用が可能である。また、上記水溶性樹脂は、処理皮膜の形成時にジルコニウム化合物および/またはアルミニウムと結合可能な官能基を有することが好ましい。

【0007】 本発明のノンクロム防錆処理方法は、上記防錆処理剤を用いて、ジルコニウム換算で皮膜量が10～1000mg/m<sup>2</sup>の量となるようにアルミニウム材を処理する。また、本発明の防錆処理されたアルミニウム製品は、上記各防錆処理剤のいずれかを使用し、ノンクロム防錆処理によって得られるものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に述べる。本発明のアルミニウム用ノンクロム防錆処理剤は、既に述べた通りジルコニウム化合物、フッ素イオン、水溶性樹脂およびアルミニウム塩を含有する。

【0009】 上記ジルコニウム化合物は、フッ素イオンによってエッチングされたアルミニウム材（アルミニウム合金材を含む、以下同様）表面と結合して防錆層を形成し、さらに水溶性樹脂とも結合、硬化して強固な樹脂皮膜を形成する重要な成分である。このようなジルコニ

ウム化合物の例としてはフルオロジルコニウム酸、フルオロジルコニウム酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩、硫酸ジルコニウム、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニル、フッ化ジルコニウム、炭酸ジルコニウムを挙げることができ、これらは単独でも2種またはそれ以上でも使用することができる。防錆処理剤中に含まれるジルコニウム化合物の好ましい濃度は、ジルコニウムイオン換算で100~100000ppm、さらに好ましくは1000~10000ppmである。濃度が100ppm未満では、耐食性および熱交換器フィン材へ適用する場合の親水性塗膜への密着性が低下することがある。一方100000ppmを超えて含有させても、それ以上の性能アップは望めずコスト面で不利となる。

【0010】また、上記フッ素イオンは、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素酸ナトリウム等によって供給することができ、上記ジルコニウムイオン供給剤としてフルオロジルコニウム酸、フルオロジルコニウム酸アンモニウム等の含フッ素ジルコニウム化合物を使用した場合には、そこから一部供給される。防錆処理剤中に含まれるフッ素イオンの好ましい濃度は、125~125000ppm、さらに好ましくは1250~12500ppmである。このフッ素イオン濃度は、防錆処理剤中で遊離状態にあるものをいい、フッ素イオン電極を有するメーターで処理液などを測定することによって求められる。フッ素イオン濃度が125ppm未満では、アルミニウム材表面のエッチング量が不足し、十分な量の防錆皮膜を形成することができず、125000ppmを超えてもそれ以上の性能アップは望めずコスト面で不利となる。ジルコニウムとフッ素の比率は重量比でジルコニウム/フッ素=0.5~0.9が望ましい。さらに望ましくは0.6~0.8である。これより高くても低くても耐食性が悪くなる。

【0011】さらに上記水溶性樹脂は、処理皮膜の形成時にジルコニウム化合物および/またはアルミニウム基材と結合可能な官能基、たとえばカルボキシル基、水酸基、スルホン基、アミノ基を有することが好ましい。このような水溶性樹脂の例としては下記のことを挙げることができる。

【0012】(a) カルボキシル基および/または水酸基を含有する不飽和重合性水性高分子化合物。例えばポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン・ポリ(メタ)アクリル酸共重合体、ポリ酢酸ビニル樹脂を一部ケン化したポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド誘導体の重合体。

【0013】(b) カルボキシル基および/または水酸基を含有する天然性高分子化合物またはその誘導体。例

えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、エチルヒドロキシエチルセルロース(EHEC)等のセルロース誘導体、メチルセルロース誘導体、およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩。

【0014】(c) 水性ポリエステル樹脂、例えば、ポリエステル樹脂中の水酸基をトリメリット酸の無水物とハーフエステル化反応させ、残ったカルボン酸基をアミン等で中和し、水性化したもの、また、ポリエチレングリコールを多塩基酸と反応させ、ポリエステル樹脂を水性化したもの。

【0015】(d) 水性エポキシ樹脂、例えば、脂肪族多価アルコールのジまたはポリグリシジルエーテル、ジカルボン酸ジグリシジルエステル、含窒素ヘテロ環を含むエポキシ化合物等の水溶性エポキシ樹脂類、水または水と有機溶剤の混合液に乳化剤を加え、エポキシ樹脂を分散乳化させたり、エポキシ樹脂を変性することによって、水に溶解または分散乳化させた水分散性エポキシ樹脂類。

【0016】(e) 水性ポリウレタン樹脂、例えば、分子中にアニオンまたはカチオン性基を導入して水性化したもの。ウレタンプレポリマーの末端イソシアネート基に重亜硫酸塩を付加させ、イソシアネート基をブロックするとともに、スルフォネートの親水性により水性化したもの。ウレタンプレポリマーをブロック剤で封鎖後、強制的に乳化分散したもの。

【0017】(f) 水性フェノール樹脂。例えば、フェノール、キシレノール、p-アルキルフェノール、p-フェニルフェノール、クロロフェノール、ビスフェノールA、フェノールスルホン酸、レゾルシン等のフェノール性水酸基を有するものと、ホルマリン、フルフラール等のアルデヒド類との重縮合物。これらは、一般にフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・フルフラール樹脂、レゾルシン樹脂等と呼ばれている。

【0018】(g) 水性アミノ樹脂。例えば、n-ブチル化メラミン樹脂、イソブチル化メラミン樹脂等のメラミン樹脂や、尿素樹脂等を水溶化したもの。

【0019】上記水溶性樹脂は、単独使用でも2種以上の併用でも良い。防錆処理剤に含まれる水溶性樹脂の好ましい濃度は、防錆処理剤中の不揮発分が100~100000ppm、さらに好ましくは1000~10000ppmである。この濃度が100ppm未満では耐食性および耐水性が不足することがあり、一方、10000ppmを超えても、これ以上の性能アップは望めず、経済的に不利となる。

【0020】本発明の防錆処理剤は、含有されるアルミニウム塩の濃度がアルミニウムイオン換算で10ppm

～10000ppmの範囲であることが好ましく、100～5000ppmであることがさらに好ましい。使用できるアルミニウム塩の例としては、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化アルミニウム、明礬、珪酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸塩、フルオロアルミニウム酸ナトリウム等のフルオロアルミニウム塩を挙げることができる。アルミニウムイオンが10ppm未満では、処理皮膜の硬化反応が促進されずに耐食性が低下することがあり、10000ppmを超えると逆に処理皮膜の硬化反応を妨害し、処理液中にスラッジを発生させることができる。

【0021】本発明の塗布型防錆処理剤においては、塗布後、乾燥するまでの間に、フッ素イオンがアルミニウム材をエッチングし、このエッチング面にジルコニウムが結合して防錆層を形成し、ジルコニウムはさらに樹脂とも結合して樹脂皮膜を形成する。このとき、アルミニウム塩から供給されるアルミニウムイオンは、ジルコニウムの樹脂に対する反応性を促進するものと考えられ、その結果防錆皮膜の形成が容易となる。

【0022】また、ジルコニウム化合物を防錆成分とする塗布型防錆処理剤を硬化させて皮膜を形成する場合、水溶性樹脂とジルコニウムとは、互いに結びついて皮膜を形成するため、フッ素イオンだけが余って耐食性に悪影響を与える可能性がある。しかし一方で、処理剤中のフッ素イオン濃度が0かまたは少な過ぎると、アルミニウム材とジルコニウムとの反応が遅くなり、塗布型では十分な耐食性を得ることができない。本発明においては、アルミニウム塩を含有させてアルミニウムイオンを供給するため、防錆皮膜形成時には余分なフッ素イオンをアルミニウムイオンが捕捉してフルオロアルミニウムを形成する。その結果、耐食性が向上している可能性も考えられる。

【0023】本発明の防錆処理剤には、その他の添加物としてタンニン酸、イミダゾール等のアルミニウム・スラッジ防止用インヒビター、過酸化水素、モリブデン酸等の反応促進用酸化剤、金属酸化物、フェノール樹脂等の樹脂硬化剤、溶安定用のキレート剤等を適宜含有させることができる。

【0024】また、本発明のノンクロム防錆処理方法は、上記防錆処理剤を用いて、アルミニウム材シートやアルミニウム成形品に防錆皮膜を形成させるものである。アルミニウム材シートの例としてはコイル状に巻かれたプレコート材、アルミニウム箔がある。また、アルミニウム成形品の例としては飲料用等のアルミニウム缶、アルミニウムホイール等の鋳造品がある。

【0025】上記アルミニウム材シートを防錆処理するには、必要に応じて脱脂処理したアルミニウム材シートに、本発明の防錆処理剤を塗布する。塗布はパーコーターやロールコーターを使用することができる。あるいは

は、防錆処理剤の入った浴に浸漬し、その後ロールで余分な処理剤を絞り取る方法もある。一方、アルミニウム成形品を処理するには、浴に浸漬させた後に遠心分離する方法、またはエアカーテン塗布が推奨される。なお、上記浸漬手段を採る場合、防錆処理液中にはアルミニウム材からもアルミニウムイオンが供給されるため、補給液中のアルミニウム塩含有量を調整して上記濃度範囲を維持する必要がある。

【0026】防錆処理剤の塗布量は、ジルコニウム換算で皮膜量が10～1000mg/m<sup>2</sup>、好ましくは10～300mg/m<sup>2</sup>である。皮膜量が10mg/m<sup>2</sup>未満では耐食性および耐水性が不足し、一方、1000mg/m<sup>2</sup>を超えても、これ以上の性能アップは望まず、経済的に不利となる。防錆処理剤を塗布したアルミニウム材は、最後に70～150℃の温度で10秒～1分間乾燥させる。

【0027】上記の方法により防錆処理された本発明のアルミニウム製品は、ジルコニウム換算で皮膜量が10～1000mg/m<sup>2</sup>の防錆皮膜が形成されたものである。防錆処理したアルミニウム製品がシート材の場合は、これを親水化処理して熱交換器のフィン材等に好適に使用することができる。

【0028】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例1

##### 防錆処理剤の調製

純水中に、フルオロジルコニウム酸をジルコニウムとして5000ppm、ポリアクリル酸を不揮発分として15000ppm、硝酸アルミニウムをアルミニウムイオンとして1000ppmそれぞれ含有するノンクロム塗布型防錆処理剤を調整した。

##### 【0029】防錆処理

熱交換器フィン用のアルミニウム材(A1100)を用意し、まず、濃度1質量%の脱脂剤(サーフクリーナー340、日本ペイント社製)を70℃で5秒間スプレーし、その後水洗、乾燥して脱脂処理した。次に、上記防錆処理剤をパーコーターで塗布し、120℃で20秒間焼き付けて、評価板を作成した。なお皮膜量は、パーコーターの標準番手を#10とし、この番手を変えることで調整した。

##### 【0030】評価方法

<塩水噴霧試験> JIS Z 2371に基づく5%塩水噴霧試験(360時間)を行い、試験後に処理板の錆発生率を調べた。下記表1に示した数値は、処理板表面の錆発生面積を目視で概算し、10段階評価(数値が高いほど白錆発生率が少ない)したものである。

【0031】<耐湿試験> 温度50℃、湿度98%以上の雰囲気下で耐湿試験(360時間)を行い、試験後に処理板の錆発生率を調べた。下記表1に示した数値は、

10

20

30

40

50

処理板表面の錆発生面積を目視で概算し、10段階評価  
(数値が高いほど白錆発生率が少ない)したものであ  
る。

【0032】実施例2～8、比較例1～4

防錆処理剤に含有されるジルコニウム化合物の量、種  
類、フッ化水素酸の量、水溶性樹脂の種類、量、アルミ\*

\*ニウム塩の種類、および量、またはジルコニウム皮膜量  
を代えた以外は実施例1と同様にして評価板を作成して  
評価を行った。これらの組成および評価結果を表1およ  
び表2に示す。

【0033】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
ジルコニウム 化合物	A	A	A	B	A	A	A	A
フッ化水素酸(ppm)	3000	100	10000	2000	3000	3000	3000	3000
水溶性樹脂	D	D	D	E	D	D	D	D
7A2ニウム塩	F	F	F	G	F	F	F	F
添加物	-	-	-	-	タンニン酸	炭酸水素ナトリウム	グルコン酸	グルコン酸
Zr皮膜量(mg/m <sup>2</sup> )	100	10	1000	80	100	100	1000	100
塩水噴霧試験	10	8	10	10	10	10	10	10
耐食試験	10	10	10	10	10	10	10	10

\*1 Zrとして \*2 Alとして

A…フッ化ジルコニウム、B…フッ化ジルコニウムアンモニウム、C…炭酸ジルコニウムアンモニウム、

D…ポリビニルアルコール、E…ポリビニルアルコール、

F…硝酸ジルコニウム、G…硝酸ジルコニウム

【0034】

【表2】

比較例	1	2	3	4
ジルコニウム 化合物	-	A	A	C
フッ化水素酸(ppm)	2500	3750	3750	0
水溶性樹脂	D	D	D	D
7A2ニウム塩	F	F	-	F
添加物	-	-	-	-
Zr皮膜量(mg/m <sup>2</sup> )	0	100	100	100
塩水噴霧試験	1	3	2	2
耐食試験	1	3	2	2

【0035】表1の結果から明らかなように、本実施例  
の防錆処理剤によって処理した評価板は、塩水処理試験  
により耐食性が高く、また耐食試験により錆発生率が低減

することが示された。

20 【0036】

【発明の効果】本発明の防錆処理剤は、アルミニウム塩  
を含有させて防錆処理時にアルミニウムイオンが介在す  
るようにしたため、ジルコニウムと樹脂との反応性が促  
進され防錆皮膜の形成が容易となる。したがって、従来  
のクロメート処理剤を代替できる耐食性および防錆性を  
得ることができる。

【0037】本発明の防錆処理剤により処理した本発明  
のアルミニウム製品は、上記のとおりクロメート処理剤  
に代替できるものであるため、多分野に適用することが  
可能である。特に、熱交換器のフィン材等に使用され  
る、コイル状に巻かれたアルミニウムシートの処理に最  
適である。

30

フロントページの続き

Fターム(参考) 4B026 AA09 AA22 BA01 BB08 CA16  
CA18 CA28 CA32 CA33 CA39  
DA15 DA16  
4B062 AA01 BA05 BA08 BA09 BC01  
BC06 BC11 BC12 BC13 BC15  
BC19 FA16 GA08